

**CURABLE RESIN COMPOSITION****Publication number:** JP9053010**Publication date:** 1997-02-25**Inventor:** NISHIMURA KEIKO; AZUMA MASAOKI; HASHIMOTO KAZUMASA; KAWAKUBO FUMIO**Applicant:** KANEGAFUCHI CHEMICAL IND**Classification:****- international:** C08K5/01; C08K5/54; C08K5/541; C08L43/04; C08L71/02; C08K5/00; C08L43/00; C08L71/00; (IPC1-7): C08L71/02; C08K5/01; C08K5/54**- european:****Application number:** JP19950204466 19950810**Priority number(s):** JP19950204466 19950810**Report a data error here****Abstract of JP9053010**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a cheap curable resin composition which can give a cured product having reduced surface tackiness even in the initial stage of curing without detriment to modulus and elongation at break by mixing an oxyalkylene polymer with a hydrocarbon compound and a silicon compound. **SOLUTION:** This curable resin composition is prepared by mixing 100 pts.wt. oxyalkylene polymer (A) having a main chain comprising repeating units each represented by formula I (wherein R<1> is a 1-14C bivalent alkylene), containing one or more reactive silicic groups each represented formula II wherein R<2> and R<3> are each a 1-20C alkyl, a 6-20C aryl, a 7-20C aralkyl or a triorganosiloxy group represented by the formula: (R<4> )<sub>3</sub> SiO- [wherein R<4> is a 1-20C monovalent hydrocarbon groups]; X is a hydrolyzable group or hydroxyl; (a) is 0-2; and (b) is 0-3} and having a molecular weight of 500-50,000 with 0.1-150 pts.wt. paraffinic hydrocarbon (B) being an aliphatic hydrocarbon, 0.1-30 pts.wt. long-chain-hydrocarbon-group-containing silicon compound (C) being an 8-29C alkyl silicon compound and optionally 0.1-100 pts.wt. (in terms of the total of components B and D) plasticizer (D) and a silanol condensation catalyst.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-53010

(43)公開日 平成9年(1997)2月25日

| (51)Int.Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 8 L 71/02            | L Q C |        | C 0 8 L 71/02 | L Q C  |
| C 0 8 K 5/01             |       |        | C 0 8 K 5/01  |        |
| 5/54                     |       |        | 5/54          |        |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

|          |                 |         |   |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平7-204466     | (71)出願人 | 000000941<br>鐘淵化学工業株式会社<br>大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 |
| (22)出願日  | 平成7年(1995)8月10日 | (72)発明者 | 西村 慶子<br>兵庫県明石市藤江1463-1-101                   |
|          |                 | (72)発明者 | 東 雅昭<br>兵庫県明石市鳥羽3-25                          |
|          |                 | (72)発明者 | 橋本 和昌<br>兵庫県明石市茶園場町3-2-718                    |
|          |                 | (72)発明者 | 川久保 文夫<br>兵庫県神戸市須磨区北落合5-21-17                 |
|          |                 | (74)代理人 | 弁理士 鈴江 武彦                                     |

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】硬化の初期の段階から硬化後に表面に残留するタックが改善された硬化性組成物を提供する。

【解決手段】硬化性組成物の主成分は、(a)1分子中に少なくとも1個の反応性珪素基を含有するオキシアルキレン重合体、(b)炭化水素系化合物、及び(c)長鎖炭化水素基含有シリコン化合物である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 1分子中に少なくとも1個の反応性珪素基を含有するオキシアルキレン系重合体、

(b) 炭化水素系化合物、及び

(c) 長鎖炭化水素基含有シリコン化合物を含有させるなる硬化性組成物。

【請求項2】 炭化水素系化合物が脂肪族炭化水素である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 炭化水素系化合物がパラフィン系炭化水素である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項4】 長鎖炭化水素基含有シリコン化合物が炭素数8~20のアルキル基含有シリコン化合物である請求項1記載の硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

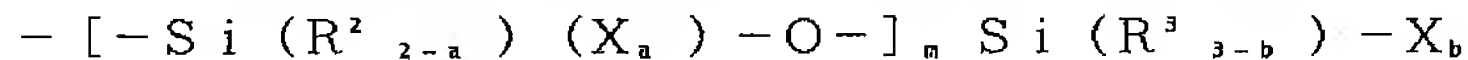
## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、湿分存在下で硬化し、硬化の初期の段階から表面のタック（べとつき）が改良された硬化性組成物に関する。

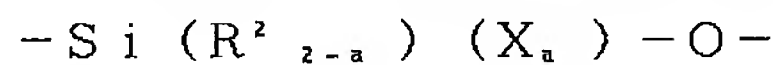
## 【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】反応性珪素基を有する重合体は、湿分存在下で架橋硬化するが、該重合体中で、例えば主鎖骨格がポリオキシプロピレンであるものを用いた硬化性組成物は、室温では液状で硬化によりゴム弾性体となる特性を有し、建築用シーラント等に広く用いられている。然しながら、この硬化性組成物は、配合組成や硬化条件によっては、その硬化物表面にタック（べとつき）が残って塵や埃等が付着して外観を損なう原因となり、問題となっていた。

【0003】そこで、この欠点を改善する方法として、例えば特開昭55-21453号公報では該ポリマーに有機シリコン重合体を添加する方法が提案されている。然しながら、この方法では、タックは改善されるものの、モジュラス・破断時強度・伸びが低下してしまうという問題があった。また、特開昭55-36241号公報では光硬化性物質を添加する方法、特開平1-149851号公報では液状ジェン系重合体を添加する方法、更に特開平1-188557号公報では長鎖炭化水素基含有シリコン化合物を添加する方法が\*



式中、 $R^2$  及び  $R^3$  は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基又は  $(R^4)$ 、 $Si-O-[R^4]$  は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個の  $R^4$  は同一であっても異なってもよい]で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^2$  及び  $R^3$  が2個以上存在する\*



における  $a$  は同一である必要はない。 $m$  は0又は1~19の整数を示す。但し、 $(a + \sum b) \geq 1$  を満足するものとする。

【0008】この  $X$  で表わされる加水分解性基として

\*開示されている。然し、これらの方法では硬化性組成物が高価格になるだけではなく、硬化の比較的初期の時期ではタックが十分にとれず、また配合組成や硬化条件によっては十分な効果が得られないといった欠点があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題に対し、各種添加物の効果を検討した結果、該有機重合体に炭化水素と長鎖炭化水素基含有シリコン化合物とを添加することにより、モジュラス・破断時伸びを低下させることなく、硬化の初期段階でも表面のタックが極めて良好になることを見出したことに基づくものである。即ち、本発明は、(a) 1分子中に少なくとも1個の反応性珪素基を含有するオキシアルキレン重合体、(b) 炭化水素系化合物、及び(c) 長鎖炭化水素基含有シリコン化合物を含有させるなる硬化性組成物に関する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明組成物に含有される(a) 1分子中に少なくとも1個の反応性珪素基を含有するオキシアルキレン重合体の主鎖骨格は、本質的に一般式(1)で示される繰返し単位を有するものである。

## 【0006】

$-R^1-O-$  (1)  
(式中、 $R^1$  は、2価の有機基であり、炭素数1~14の直鎖又は分岐アルキレン基が好ましい)

一般式(1)で示される繰返し単位の具体例としては、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ 、 $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ 、 $-CH_2C(CH_3)_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$  等が挙げられる。オキシアルキレン重合体の主鎖骨格は1種だけの繰返し単位からなってもよく、2種以上の繰返し単位からなってもよい。特に、シーラント等に使用される場合は、プロピレンオキシドを主成分とする重合体からなるのが好ましい。

【0007】本発明組成物の(a)成分に含有される反応性珪素基としては、次の一般式(2)で示される基を挙げることができる。

## (2)

※ときには、それらは同一であっても良いし、異なっても良い。 $X$  は、加水分解性基又は水酸基を示し、 $X$  が2個以上存在するときには、それらは同一であっても良いし、異なっても良い。 $a$  は0、1又は2であり、 $b$  は0、1、2又は3をそれぞれ示す。 $m$  個の一般式(3)

## (3)

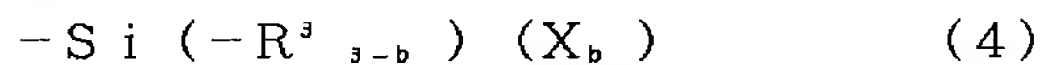
は、特に限定されるものではなく、従来既知の加水分解性基でよい。具体的には、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ

基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらのうちでは、水素原子、アルコキシ基、アシロキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基及びアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が穏やかで取扱い易いという観点から、アルコキシ基が特に好ましい。

【0009】この加水分解性基や水酸基は、1個の珪素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a + \Sigma b)$ は1～5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性珪素基中に2個以上結合する場合には、それらは同一であってもよく、異なってもよい。

【0010】前記反応性珪素基を形成する珪素原子は1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合等に連結された珪素原子の場合には20個程度あってもよい。

【0011】これらの反応性珪素基のうち、次の一般式(4)で示される基が、入手が容易である点で好ましい。



式中、 $R^3$ 、 $X$ 、 $b$ は、前記と同じである。

【0012】また、一般式(2)における $R^2$ 及び $R^3$ の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基、 $R^4$ がメチル基、フェニル基等である( $R^4$ )、 $SiO-$ で示されるトリメチルシロキシ基等が挙げられる。これらのうちではメチル基が特に好ましい。

【0013】反応性珪素基の導入は既知の方法で行うことができる。例えば、次の方法を挙げることができる。

(i) 分子中に水酸基等の官能基を有するオキシアルキレン重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基及び不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有するオキシアルキレン重合体を得る。又は、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有オキシアルキレン重合体を得る。次いで、得られた反応生成物に反応性珪素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する方法。

【0014】(ii) (i)の方法と同様にして得られた不飽和基を含有するオキシアルキレン重合体にメルカプト基及び反応性珪素基を有する化合物を反応させる方法。

(iii) 分子中に水酸基、エポキシ基、イソシアネート基等の官能基を有するオキシアルキレン重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基及び反応性珪素基を有する化合物を反応させる方法。

【0015】これらの方法のうちで、(i)の方法又は(ii)のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基及び反応性珪素基を有する化合物とを反応させる方法が好ましい。

【0016】本発明に使用する(a)成分であるオキシアルキレン重合体は、直鎖状であっても又は分岐を有し

ていても良く、その分子量としては500～50,000程度のものが好ましく、1,000～20,000のものが更に好ましい。この重合体に含まれる反応性珪素基は、重合体1分子中に少なくとも1個、好ましくは1.1～5個存在するのがよい。分子中に含まれる反応性珪素基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、また多すぎると網目構造があまりに密となるため良好な機械特性を示さなくなる。

【0017】本発明の(a)成分であるオキシアルキレン重合体の具体例としては、例えば、特公昭45-36319号公報、同46-12154号公報、特開昭50-156599号公報、同54-6096号公報、同55-13767号公報、同55-13768号公報、同57-164123号公報、特公平3-2450号公報、米国特許第3,632,557号明細書、同4,345,053号明細書、同4,366,307号明細書、同4,960,844号明細書等に記載されているもの、また特開昭61-197631号公報、同61-215622号公報、同61-215623号公報、同61-218632号公報に記載されている数平均分子量6,000以上、 $M_w/M_n$ が1.6以下の高分子量で分子量分布が狭いオキシアルキレン系重合体を例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0018】この反応性珪素基を含有するオキシアルキレン重合体は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。また、反応性珪素基を有するビニル系重合体をブレンドしたオキシアルキレン重合体も使用できる。

【0019】反応性珪素基を有するビニル系重合体をブレンドしたオキシアルキレン重合体の製造方法は、特開昭59-122541号公報、同63-112642号公報、特開平6-172631号公報等に記載されている。具体的には、反応性珪素基を有し、分子鎖が実質的に下記一般式(5)で表わされる炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸エステル単量体単位及び／又はメタアルリル酸エステル単量体単位と、下記一般式(6)で表わされる炭素数10以上のアルキル基を有するアクリル酸エステル単量体単位及び／又はメタアルリル酸エステル単量体単位からなる共重合体に、反応性珪素基を含有するオキシアルキレン重合体をブレンドして製造する。

【0020】一般式(5)：



式中、 $R^5$ は炭素数1～8のアルキル基、 $R^6$ は水素原子又はメチル基を示す。

一般式(6)



式中、 $R^6$ は前記と同じ、 $R^7$ は炭素数10以上のアルキル基を示す。

【0021】この一般式(5)の $R^5$ としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1～8、好ましくは1～4、更に好ましくは1～2のアルキル基が挙げられる。なお、 $R^5$ のアルキル基は単独でも良く、2種以

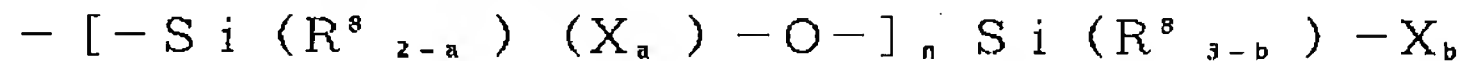


上混合していても良い。

【0022】この一般式(6)のR<sup>7</sup>としては、例えばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、炭素数22のアルキル基、ベヘニル基等の炭素数10以上、通常は10~30、好ましくは10~20の長鎖のアルキル基が挙げられる。なお、R<sup>7</sup>のアルキル基は、R<sup>5</sup>の場合と同様、単独でも良く、2種以上混合していても良い。

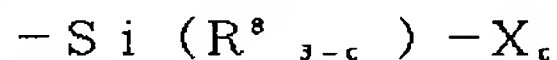
【0023】このビニル系共重合体の分子鎖は、実質的に式(5)及び式(6)の単量体単位からなるが、ここでいう実質的とは該共重合体中に存在する式(5)及び式(6)の単量体単位の合計が50重量%を超えることを意味する。式(5)及び式(6)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。

【0024】また、式(5)の単量体単位と式(6)の単量体単位との存在比は、重量比で95:5~40:60が好ましく、90~10:60:40が更に好まし \*



(7)

(式中、R<sup>8</sup>は、炭素数1~20の置換若しくは非置換の有機基又はトリオルガノシロキシ基を示し、Xは、水酸基又は異種若しくは同種の加水分解性基を示し、aは、0、1又は2の整数であり、bは、0、1、2又は\*



(式中、R<sup>8</sup>、Xは、前記に同じ。cは1、2、又は3の整数。)で表わされる基である。

【0026】この共重合体の中の反応性珪素基の個数は、充分な硬化性を得る点から平均1個以上、更には、1.1個以上、特に1.5個以上が好ましく、また見掛け上反応性珪素基1個当りの数平均分子量が300~4,000になるように存在することが好ましい。

【0027】式(7)における加水分解性基の具体例としては、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらのうちでも、加水分解性がマイルドさの点から、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

【0028】また、式(7)におけるR<sup>8</sup>の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられる。更に、R<sup>8</sup>は(R<sup>9</sup>)<sub>3</sub>SiO-(R<sup>9</sup>は、炭素数1~20の置換若しくは非置換の有機基又はトリオルガノシロキシ基を示す)で示されるトリメチルシロキシ基であっても良い。これらのうちではメチル基が特に好ましい。

【0029】更に、反応性珪素官能基を有するビニル系重合体をブレンドしてなるオキシアルキレン重合体の製造方法としては、他にも、反応性珪素基を有するオキシ

\*い。この共重合体に含有されていても良い式(5)及び式(6)以外の単量体単位としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体、その他アクリロニトリル、スチレン、α-メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体単位が挙げられる。

【0025】この共重合体は、数平均分子量で500~100,000のものが取扱いの容易さの点から好ましい。この共重合体が有する反応性珪素基は、一般式(7)

20※3の整数で、(a+Σb)≥1を満足するものとする。nは0又は1~19の整数を示す。)で表わされる。経済性等の点から好ましい反応性珪素官能基は、

(8)

アルキレン重合体の存在下で(メタ)アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方が利用できる。この製造方法は、特開昭59-78223号、同59-168014号、同60-228516号、同60-228517号等の各公報に開示されているが、これらの限定されるものではない。

30【0030】また、(a)成分の1分子中に少なくとも1個の反応性珪素基を含有するオキシアルキレン系重合体以外に反応性珪素基を有する他の重合体、例えばポリジメチルシロキサン等を添加しても良い。

【0031】本発明組成物の(b)成分である炭化水素系化合物は、一般によく知られたものが利用でき、特に脂肪族炭化水素の、例えばパラフィン系、オレフィン系、ジオレフィン系、ポリオレフィン系、アセチレン系等が好ましい。構造的には、直鎖状でも分岐があってもよい。また、不飽和基含有炭化水素の重合体や、同重合体に水素を添加して得られる反応生成物も使用できる。更に好ましくはパラフィン系炭化水素であって、炭素数6以上、更には炭素数8~18のパラフィン系炭化水素を使用すると顕著な効果が得られる。炭素数が小さいものは高温で揮発するため、また炭素数が大きいものは低温で固体となるため、使用される温度条件によっては十分な効果が得られなくなる。具体的には、n-オクタン、2-エチルヘプタン、3-メチルヘプタン、n-ノナン、2-メチルオクタン、3-メチルオクタン、n-デカン、2-メチルノナン、3-メチルノナン、n-ウンデカン、n-ドデカン、n-トリデカン、n-テトラデカン、4,5-ジプロピルオクタ

ン、3-メチルトリデカン、6-メチルトリデカン、n-ヘキサデカン、n-ヘプタデカン、n-オクタデカン等が例示できるが、これらに限定されるものではない。また、

(b)成分の炭化水素系化合物は、1種類だけを用いてもよいし、2種類以上の混合物を用いても良い。

【0032】(b)成分の炭化水素系化合物の使用量は、(a)成分のオキシアルキレン重合体100重量部に対し、0.1~150重量部が好ましく、更には1~60重量部が好ましい。該重量部が0.1重量部以下では改善の効果が現れず、150重量部を超えると硬化物の機械的強度が不足するという問題点を生じ、好ましくない。

【0033】本発明組成物の(c)成分である長鎖炭化水素基含有シリコン化合物における長鎖炭化水素基は、例えば片末端にシリコン系基が結合する長鎖アルキル基、長鎖アルケニル基、長鎖アルキル基や長鎖アルケニル基を有するシクロアルキル基やアリール基、更には両末端にシリコン系基が結合する長鎖アルキレン基等であり、直鎖上に連なっている炭化水素部分(環を形成している炭化水素を含まない)の炭素原子数が8以上、好ましくは8~20の炭化水素基のことである。

【0034】この長鎖アルキル基の具体例としては、例えば、n-オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、セチル基、ステアリル基、エイコシル基等、長鎖アルケニル基の具体例としては、例えば、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ドデセニル基、テトラデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、エイコセニル基、オクタデカジェニル基、9,12,15-オクタデカトリエニル基、9,11,13-オクタデカトリエニル基等、長鎖アルキレン基の具体例としては、例えば、 $-(CH_2)_{11}-$ 、 $-(CH_2)_{13}-$ 、 $-(CH_2)_{15}-$ 、 $-(CH_2)_{19}-$ 、 $-(CH_2)_{20}-$ 等が挙げられる。

【0035】また、この長鎖炭化水素基含有シリコン化合物には、反応性珪素基が含有されている。この反応性珪素基が前述のオキシアルキレン系重合体が有する反応性珪素基と同様の基であるが、経済性等の点から珪素原子が1個の反応性珪素基が好ましい。

【0036】この長鎖炭化水素基含有シリコン化合物の具体例としては、例えば、 $CH_3(CH_2)_9Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{11}Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_9Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $CH_3(CH_2)_{17}Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_{10}Si(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_{10}Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】長鎖炭化水素基含有シリコン化合物の使用量は、オキシアルキレン系重合体100重量部に対し、

0.1~30重量部、好ましくは0.5~20重量部である。この使用量が0.1重量部未満では改善の効果が発現せず、30重量部を超えると高価になるうえ引張り特性が損なわれる。

【0038】本発明の組成物には、必要に応じて可塑剤を使用することができるが、その場合には、含有する

(b)成分の炭化水素系化合物の量に応じて、その添加量を調整する必要がある。これらの添加量は、オキシアルキレン重合体の100重量部に対して炭化水素と可塑剤の総量が0.1~100重量部の範囲になるように使用すると好ましい結果が得られる。100重量部を超えると液状成分が多くなり、改善効果が得られなくなる。

【0039】可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類等のポリエステル系可塑剤類；ポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル類；ポリ- $\alpha$ -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、ポリブテン、塩素化パラフィン類等の可塑剤が、単独で又は2種類以上の混合物の形で任意に使用できる。

【0040】本発明の硬化性組成物には、反応性珪素基の反応を促進するために、シラノール縮合触媒が含有されていても良い。このようなシラノール縮合触媒としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチル錫ジアセチルアセトナート等の有機錫化合物類、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物類、ビスマスートリス-(2-エチルヘキソエート)、ビスマスートリス-(ネオデカノエート)等のビスマス塩と有機カルボン酸との反応物等、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類、オクチル酸鉛等の有機鉛化合物、有機バナジウム化合物、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホ

リン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン(DBU)等のアミン系化合物又はそれらのカルボン酸等との塩、過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂、過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物等を例示することができるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用される縮合触媒を使用することができる。これらのシラノール縮合触媒は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。これらのシラノール縮合触媒のうち、有機金属化合物類、又は有機金属化合物類とアミン系化合物との併用系が硬化性の点から好ましい。

【0041】これらのシラノール縮合触媒の使用量は、反応性珪素基を有するオキシアルキレン系重合体の100重量部に対して0.01~20重量部程度が好ましく、0.1~10重量部程度が更に好ましい。オキシアルキレン系重合体に対してシラノール縮合触媒の使用量が少な過ぎると、硬化速度が遅くなり、また硬化反応が十分に進行し難くなるので好ましくない。一方、オキシアルキレン系重合体に対してシラノール縮合触媒の使用量が多すぎると、硬化時に局所的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるので好ましくない。

【0042】本発明の硬化性組成物には、必要に応じて更に、脱水剤、相溶化剤、接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、充填剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、燐系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、難燃剤、帯電防止剤等の各種添加剤を適宜添加することもできる。

【0043】例えば、添加剤として充填剤を用いる場合、木粉、クルミ殻粉、もみ殻粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、グラファイト、けいそう土、白土、カオリン、クレー、タルク、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水珪酸、石英粉末、ガラスビーズ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミニウム粉末、亜鉛粉末、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維等が使用できる。これらのフィラーは単独で用いてもよく、2種以上併用しても良い。

【0044】本発明の(a)成分のオキシアルキレン重合体、(b)成分の炭化水素系化合物及び(c)成分の長鎖炭化水素基含有シリコン化合物を含有する硬化性樹脂組成物を調製する方法には、特に限定はないが、具体的な例としては、炭化水素系化合物及び長鎖炭化水素基含有シリコン化合物をオキシアルキレン重合体に単に添加する方法が挙げられる。この場合、必要に応じて、加熱攪拌条件等を適宜調整し、均一に分散、溶解させればよい。然し、完全に均一透明な状態にする必要はなく、不透明な状態であっても分散していれば十分に効果は得

られる。また、必要に応じて分散性改良剤を併用してもよい。他にも各成分を、ミキサー、ローラー又はニーダー等を用いて各成分を溶解させ、混合する等の方法を採用することができる。

【0045】また、このようにして得られる組成物は、2液型は勿論、1液型の硬化性組成物にも適用できる。後者の場合は、実質的に水分のない状態で本発明組成物を調整することによって得られ、密閉状態で保存すれば長期間の貯蔵に耐え、大気中に曝すと速やかに表面から硬化を開始する。

【0046】本発明組成物は、弾性シーリング材として、建造物、土木工事、また工業用途等の分野に有用であり、塗料、接着剤、注入剤、コーティング材としてもしうできる。

【0047】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明の硬化性組成物を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1~8、比較例1~3

1分子当り平均2個のメチルジメトキシシリル基- $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ を含有する平均分子量8,000のプロピレンオキシド重合体の100重量部に、表面処理膠質炭酸カルシウム(平均粒径0.08 $\mu\text{m}$ )120重量部、酸化チタン20重量部、水添ヒマシ油2重量部、ジブチル錫ジアセチルアセトナート1重量部、更に表1に示す炭化水素と、KBM3103C[信越シリコン社製、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ]、又はTSL8185[東芝シリコン社製、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ ]と、DIDP(ジイソデシルフタレート)の表1に示す量を添加して、実質的に水分のない状態で十分に混練し、硬化性樹脂組成物を得た。

【0048】なお、表1において、ウンデカンとは和光純薬の製品であり、YH-NPは日鉱石油化学ノルマルパラフィン(n-ドデカン18%、n-トリデカン59%、n-テトラデカン19%、n-ヘプタデカン4%)であり、SH-NPは日鉱石油化学ノルマルパラフィン(n-テトラデカン55%、n-ヘプタデカン37%、n-ヘキサデカン8%)である。

【0049】以上のようにして得られた組成物を3mmの厚さに延ばし、23℃、55%RHの条件で硬化させ、表面に残留しているタックを指触で評価した。この結果は表1に示す通りであり、炭化水素と長鎖炭化水素基含有シリコン化合物とを併用していない比較例の場合も共に示してある。

【0050】

【表1】



|          | 実 施 例  |        |        |        |        |        |        |    | 比 較 例 |        |    |    |    |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----|-------|--------|----|----|----|
|          | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8  | 1     | 2      | 3  | 4  | 5  |
| 炭化水素     |        |        |        |        |        |        |        |    |       |        |    |    |    |
| ウンデカン    | 5      | 5      | —      | —      | —      | —      | 10     | 20 | —     | —      | 10 | —  | —  |
| YH-NP    | —      | —      | 5      | 5      | —      | —      | —      | —  | —     | —      | —  | 10 | —  |
| SH-NP    | —      | —      | —      | —      | 5      | 5      | —      | —  | —     | —      | —  | —  | 10 |
| シラン化合物   |        |        |        |        |        |        |        |    |       |        |    |    |    |
| KRM3103C | 5      | —      | 5      | —      | 5      | —      | 5      | 5  | 5     | —      | —  | —  | —  |
| TSL8185  | —      | 5      | —      | 5      | —      | 5      | —      | —  | —     | 5      | —  | —  | —  |
| 可塑剤      |        |        |        |        |        |        |        |    |       |        |    |    |    |
| DIDP     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 50     | 45     | 35 | 55    | 55     | 45 | 45 | 45 |
| タック      |        |        |        |        |        |        |        |    |       |        |    |    |    |
| 1日後      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○<br>◎ | ◎  | △     | △      | △  | △  | △  |
| 7日後      | ○<br>◎ | ○<br>◎ | ○<br>◎ | ○<br>◎ | ○<br>◎ | ○<br>◎ | ◎      | ◎  | ○     | △<br>◎ | ○  | ○  | △  |

注： 表面のタックの状態。

×：かなりタックがある。

△：タックがある。

○：少しタックがある。

◎：タックが全くない。

【0051】表1の結果から、炭化水素と長鎖炭化水素基含有シリコン化合物を添加すると、硬化1日後から表

面に残留するタックが改良された硬化物にできることが分かる。